

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-509961

(P2002-509961A)

(43)公表日 平成14年4月2日(2002.4.2)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

C 0 8 G 61/02

F I

C 0 8 G 61/02

テマコード(参考)

4 J 0 3 2

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 42 頁)

(21)出願番号 特願2000-541228(P2000-541228)
(86) (22)出願日 平成11年3月25日(1999.3.25)
(85)翻訳文提出日 平成12年9月29日(2000.9.29)
(86)国際出願番号 PCT/US99/06578
(87)国際公開番号 WO99/50331
(87)国際公開日 平成11年10月7日(1999.10.7)
(31)優先権主張番号 09/052,079
(32)優先日 平成10年3月31日(1998.3.31)
(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 クライオパック・インコーポレイテッド
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・
29334、ダンカン、ビー・オー・ボック
ス・464、ロジヤーズ・ブリッジ・ロー
ド・100
(72)発明者 パンスレーベン、ドナルド・エイ
アメリカ合衆国、メリーランド・21044、
コロンビア、ハーブーン・ヒル・10616
(72)発明者 ハインートラン、トウルーチ・チ
アメリカ合衆国、メリーランド・20866、
パートンスビル、ファルコンウッド・ブレ
イス・4203
(74)代理人 弁理士 川口 義雄 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規な位置規則的コポリマー及びその製造方法

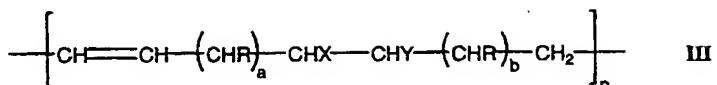
(57)【要約】

新規な線状の位置規則的ビシナル官能化ポリマー及びその製造方法を開示する。前記ポリマーは、線状炭化水素ポリマー主鎖を有し、酸素及び/または窒素原子含有基、例えばヒドロキシル、カルボン酸またはエステル、カルボニルアセテート、アミド、ニトリル等を有するビシナル官能基が該ポリマー主鎖から位置規則的にぶら下がっている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式：

【化1】



(式中、X及びYはそれぞれ独立して官能基を表し、各Rは独立して水素、C₁～₅アルキルまたはX基を表し、a+bが2～7の条件でa及びbはそれぞれ独立して0～6の整数であり、nは少なくとも10の値である)
で表される位置規則的ビシナル官能化ポリマーを含むことを特徴とするポリマー生成物。

【請求項2】 各Rが水素を表すことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポリマー生成物。

【請求項3】 少なくとも1個のRがC₁～₂アルキルを表すことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポリマー生成物。

【請求項4】 少なくとも1個のRがメチルを表すことを特徴とする請求の範囲第3項に記載のポリマー生成物。

【請求項5】 官能基がヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトニル基から選択されることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のポリマー生成物。

【請求項6】 X及びYがそれぞれヒドロキシル基であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

【請求項7】 X及びYがカルボン酸またはエステル基から選択されることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

【請求項8】 Xがカルボニル基であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

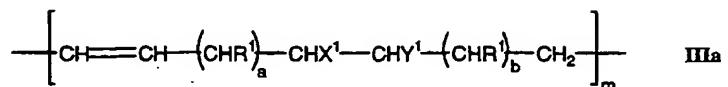
【請求項9】 Xがアセテート基であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

【請求項10】 各Rが水素であり、aが2であり、bが1であることを特

徴とする請求の範囲第6項に記載のポリマー生成物。

【請求項11】 位置規則的ビシナル官能化ポリマーが更に式：

【化2】

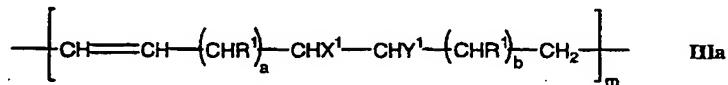


(式中、 X^1 及び Y^1 はそれぞれ独立してヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトリルから選択される官能基を表し、各 R^1 は独立して水素、 C_{1-5} アルキルまたは X^1 を表し、 $a+b$ が0または2~7の条件で a 及び b はそれぞれ0~6の整数を表し、 m は少なくとも約5の値である)

で表される単位を含むことを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

【請求項12】 位置規則的ポリマーが更に式：

【化3】

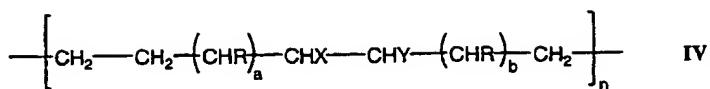


(式中、 X^1 及び Y^1 はそれぞれ独立してヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトリルから選択される官能基を表し、各 R^1 は独立して水素、 C_{1-5} アルキルまたは X^1 を表し、 $a+b$ が0または2~7の条件で a 及び b はそれぞれ0~6の整数を表し、 m は少なくとも約5の値である)

で表される単位を含むことを特徴とする請求の範囲第10項に記載のポリマー生成物。

【請求項13】 式：

【化4】



(式中、X及びYはそれぞれ独立して官能基を表し、各Rは独立して水素、C₁～C₅アルキルまたはX基を表し、a+bが2～7の条件でa及びbはそれぞれ独立して0～6の整数であり、nは少なくとも10の値である)
で表される位置規則的ビシナル官能化ポリマーを含むことを特徴とするポリマー生成物。

【請求項14】 各Rが水素を表すことを特徴とする請求の範囲第13項に記載のポリマー生成物。

【請求項15】 少なくとも1個のRがC₁～C₅アルキルを表すことを特徴とする請求の範囲第13項に記載のポリマー生成物。

【請求項16】 少なくとも1個のRがメチルを表すことを特徴とする請求の範囲第15項に記載のポリマー生成物。

【請求項17】 官能基がヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトニル基から選択されることを特徴とする請求の範囲第13項～第16項のいずれかに記載のポリマー生成物。

【請求項18】 X及びYがそれぞれヒドロキシル基であることを特徴とする請求の範囲第17項に記載のポリマー生成物。

【請求項19】 X及びYがカルボン酸またはエステル基から選択されることを特徴とする請求の範囲第17項に記載のポリマー生成物。

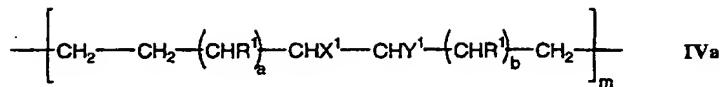
【請求項20】 Xがカルボニルであることを特徴とする請求の範囲第17項に記載のポリマー生成物。

【請求項21】 Xがアセテート基であることを特徴とする請求の範囲第17項に記載のポリマー生成物。

【請求項22】 各Rが水素であり、aが2であり、bが1であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載のポリマー生成物。

【請求項23】 位置規則的ビシナル官能化ポリマーが更に式：

【化5】

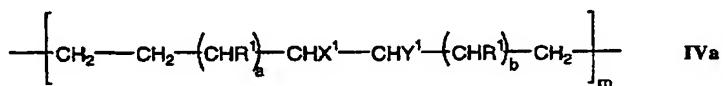


(式中、 X^1 及び Y^1 はそれぞれ独立してヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトリルから選択される官能基、または水素を表し、各 R^1 は独立して水素、 C_{1-5} アルキルまたは X^1 を表し、 $a + b$ が 0 または 2 ~ 7 の条件で a 及び b はそれぞれ 0 ~ 6 の整数を表し、 m は少なくとも約 5 の値である)

で表される単位を含むことを特徴とする請求の範囲第 17 項に記載のポリマー生成物。

【請求項 24】 位置規則的ビシナル官能化ポリマーが更に式：

【化 6】

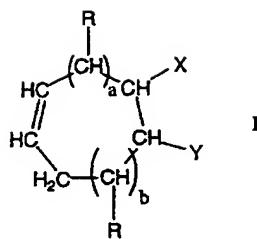


(式中、 X^1 及び Y^1 はそれぞれ独立してヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトリルから選択される官能基、または水素を表し、各 R^1 は独立して水素、 C_{1-5} アルキルまたは X^1 を表し、 $a + b$ が 0 または 2 ~ 7 の条件で a 及び b はそれぞれ 0 ~ 6 の整数を表し、 m は少なくとも約 5 の値である)

で表される単位を含むことを特徴とする請求の範囲第 22 項に記載のポリマー生成物。

【請求項 25】 官能基がポリマー主鎖のビシナル炭素原子からぶら下がつており、ポリマー主鎖に沿って規則的な順列配置で存在している位置規則的ポリマーの製造方法であって、一般式：

【化 7】

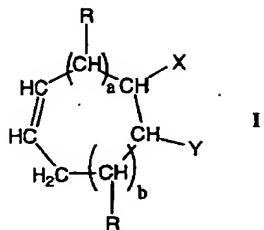


(式中、X及びYはそれぞれ独立して官能基から選択され、a+bが2~7の条件でa及びbはそれぞれ独立して0~6の整数であり、各Rは独立して水素、C_{1~5}アルキルまたはXである)

を有するビシナル官能化C₇₋₁₂シクロアルケンをROMP触媒と接触させることにより前記ビシナル官能化C₇₋₁₂シクロアルケンを重合して、交互にビシナル官能基及びエチレン不飽和基を有する線状第1ポリマーを製造し、製造された位置規則的ポリマーを分離することを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項26】 官能基がポリマー主鎖のビシナル炭素原子からぶら下がつておる、ポリマー主鎖に沿って規則的な順列配置で存在している位置規則的ポリマーの製造方法であつて、一般式：

【化8】



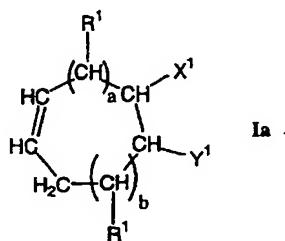
(式中、X及びYはそれぞれ独立して官能基から選択され、a+bが2~7の条件でa及びbはそれぞれ独立して0~6の整数であり、各Rは独立して水素、C_{1~5}アルキルまたはXである)

を有するビシナル官能化C₇₋₁₂シクロアルケンをROMP触媒と接触させることにより前記ビシナル官能化C₇₋₁₂シクロアルケンを重合して、交互にビシナル官能基及びエチレン不飽和基を有する線状第1ポリマーを製造し、前記第

1ポリマーを水素化して、該ポリマー中のエチレン不飽和基の少なくとも一部を還元することを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項27】 更に、一般式：

【化9】



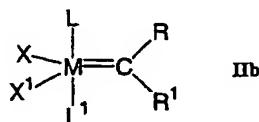
(式中、X¹とY¹の対がX及びYの対とは異なる条件でX¹及びY¹はそれぞれ独立して官能基または水素から選択され、a+bが0または2~7の条件でa及びbはそれぞれ0~6の整数であり、各R¹は独立して水素、C₁~₅アルキルまたはXである)

を有する第2シクロアルケンと接触させることにより重合を実施することを特徴とする請求の範囲第25項または第26項に記載の方法。

【請求項28】 ビシナル官能化C₇~₁₂シクロアルケンと第2シクロアルケンをROMP触媒と順次接触させることを特徴とする請求の範囲第27項に記載の方法。

【請求項29】 ROMP触媒が式：

【化10】



(式中、

MはMo、W、OsまたはRuから選択され、好ましくはRuまたはOsであり、最も好ましくはRuであり、

R及びR¹は独立して水素、或いは任意にC₁~₅アルキル、ハロゲン、C₁~₅アルコキシ、または未置換であるかまたはハロゲン、C₁~₅アルキルもし

くはC₁～₅アルコキシで置換されたフェニル基で置換されていてもよい、C₂～₂₀アルケニル、C₂～₂₀アルキニル、C₁～₂₀アルキル、アリール、C₁～₂₀カルボキシレート、C₁～₂₀アルコキシ、C₂～₂₀アルケニルオキシ、C₂～₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂～₂₀アルコキシカルボニル、C₁～₂₀アルキルチオ、C₁～₂₀アルキルスルホニルまたはC₁～₂₀アルキルスルフィニルから選択され、好ましくはR及びR¹は独立して水素、或いは任意にC₁～₅アルキル、ハロゲン、C₁～₅アルコキシ、または未置換であるかまたはハロゲン、C₁～₅アルキルもしくはC₁～₅アルコキシで置換されたフェニル基で置換されていてもよい、ビニル、C₁～₁₀アルキル、アリール、C₁～₁₀カルボキシレート、C₂～₁₀アルコキシカルボニル、C₁～₁₀アルコキシまたはアリールオキシから選択され、

X及びX¹は独立してアニオン性リガンドから選択され、好ましくはX及びX¹は独立してハロゲン、水素、或いは任意にC₁～₅アルキル、ハロゲン、C₁～₅アルコキシ、または未置換であるかまたはハロゲン、C₁～₅アルキルもしくはC₁～₅アルコキシで置換されたフェニル基で置換されていてもよい、C₁～₂₀アルキル、アリール、C₁～₂₀アルコキシド、アリールオキシド、C₃～₂₀アルキルジケトネート、アリールジケトネート、C₁～₂₀カルボキシレート、アリール、C₁～₂₀アルキルスルホニルまたはC₁～₂₀アルキルスルフィニルから選択され、

L及びL¹は独立して中性の電子供与基から選択され、好ましくはL及びL¹は独立してホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスフィット、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチルベン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボニル、ニトロシル、ピリジンまたはチオエーテルから選択され、任意にX、X¹、L及びL¹の2または3個は一緒に結合して、キレート化多座配位子を形成し得る)

で表される化合物から選択されることを特徴とする請求の範囲第25項または第26項に記載の方法。

【請求項30】 I対IIのモル比が200～5000であることを特徴とする請求の範囲第25項または第26項に記載の方法。

【請求項31】 ビシナル官能化C₇～₁₂シクロアルケン及びROMP触媒を溶液中で接触させることを特徴とする請求の範囲第25項または第26項に記載の方法。

【請求項32】 ビシナル官能化C₇～₁₂シクロアルケン、第2シクロアルケン及びROMP触媒を溶液中、約10～65℃で約2～48時間接触させることを特徴とする請求の範囲第25項または第26項に記載の方法。

【請求項33】 ビシナル官能化C₇～₁₂シクロアルケン、第2のシクロアルケン及びROMP触媒を溶液中で順次接触させることを特徴とする請求の範囲第25項または第26項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(発明の背景)

本発明は、新規な位置規則的官能化炭化水素ポリマー（すなわち、ペンダント官能基中に酸素及び／または窒素原子を有するポリマー）及びその製造方法に関する。具体的には、本発明は、ポリマー主鎖からぶら下がっている官能基の実質的にすべてがビシナル（すなわち、頭－頭）配置を有する位置規則的ポリマーに関する。前記ポリマーは、ビシナル対の官能基が環炭素原子からぶら下がっている C_7-1_2 シクロアルケンを開環メタセシス重合することにより製造される。得られたポリマーをその後水素化して、頭－頭ペンダント官能基がポリマー鎖に沿って規則的に分布している実質的に直鎖状のアルキレンポリマーを得ることができる。前記ポリマーは、高いガスバリア性及び／または引張特性を示し、該ポリマーをフィルム及び他の物品を形成するのに有用とする他の特性を有する。

【0002】

高圧フリーラジカル重合は、多種多様のポリマー生成物を得るために工業的に重要な方法である。この方法は、連鎖生長反応を開始するために開始剤（例えば、過酸化物）を必要とする。この方法により、各種のホモポリマー及びコポリマーが製造された。しかしながら、前記コポリマーを構成するモノマー単位は通常ポリマー主鎖に沿ってランダムに分布しており、ポリマーは副反応のためにかなりの短鎖及び長鎖分岐を有する。官能基を含有するホモポリマーを製造する場合でも、かなりの官能基はポリマー鎖に対して頭－尾配置される。ビニルポリマーの逐次マーの頭－尾配向は $-CH_2-CHX-CH_2-CHX-$ （式中、Xは官能基を表す）として簡潔に表され得、頭－頭配向は $-CH_2-CHX-CHX-CH_2-$ として表される。通常、フリーラジカル重合により製造したポリマー中には官能基含有モノマー単位の頭－頭配置が少量しか見られないことがある。

【0003】

より最近では、重合はチーグラー・ナッタ触媒またはメタロセン触媒を用いて実施された。しかしながら、この方法による重合は、通常ポリエチレン、ポリプロピレン等を製造するのに適したオレフィンのような非官能化モノマーに限られ

ている。

【0004】

開環メタセシス重合 (ROMP) は、過去 20 年間にわたり初期には遷移金属錯体を用いて研究されてきた。これらの研究は、制御された分子量及び構造を有するポリマーを与えるべく歪んだ環状オレフィンについて実施された。例えば、シクロブテンを ROMP にかけてポリ (ブタジエン) すなわちポリブテナマーを得た。この重合がシクロブテン環の高い歪エネルギー (29.4 kcal/mol) により進行することは文献に記載されている。Makrromol. Chem., 56, 224 (1962) で、Dalli, Astaらはシクロブテンを TiC₁₄/Et₃Al を用いて ROMP して高シス構造を有するポリブタジエンを得たことを最初に報告した。他の 2 成分 ROMP 触媒系はシクロブテン及びその誘導体を重合するために使用されている。更に、Ph (MeO) C=W (CO)₅、Ph C=WCO₅ 及び RuCl₃ のような 1 成分触媒も同様の重合において有用であった。

【0005】

しかしながら、上記したいずれの場合でも、リビング重合は見られなかった。重合反応は、停止ステップ及び連鎖移動反応の実質的な非存在下で反応が進行し得るときにリビングと考えられる。ポリマー連鎖開始速度が連鎖生長反応よりも速く起こるときには、リビング系は制御可能な分子量及び狭い多分散性を有するポリマーを形成する。リビング重合系は、ブロックコポリマーを合成することもできる (Noshayら, Block Copolymers, ニューヨークに所在の Academic Press (1977) 発行参照)。

【0006】

最近、官能化ポリオレフィンの分野が非常に注目されている。特定のポリマーにより達成され得る特性を最適にするために官能基の種類及び量並びにポリマー主鎖上の官能基の位置を微調整することは非常に興味深い。従来、官能化アルキレンポリマーはビニルモノマーのフリーラジカルまたはアニオン重合により製造されてきた。しかしながら、前記した官能化ビニル不飽和モノマーの重合方法では、モノマー単位の配置が圧倒的に頭-尾で、高度に分岐しており、共重合を実

施した場合にはモノマー単位が通常ポリマーの主鎖に沿ってランダムに分布しているポリマーが製造された。メタロセン触媒または一般的なチーグラー・ナッタ触媒のような遷移金属触媒の多種類の官能基に対する求電子性のために、極性官能基を有するポリオレフィンの合成は殆ど成功しなかった。

【0007】

最近、特定の歪んだ置換環式または二環式オレフィンのROMPが実施された。3-メチルシクロブテン及び3,3-ジメチルシクロブテン、及びノルボルネンを開環し、重合させた。酸またはアルコール官能基で置換されているシクロブテンのROMPは間接的にのみ実施された。例えば、ベンジル保護されたメチレンエーテルまたはエステルペンドント基を有する高度に歪んだ3,4-二置換シクロブテンをROMPにかけた後保護基を重合後除去すると、ポリアリルアルコールホモポリマー生成物が製造された。

【0008】

Nguyenら, JACS, 114, 3974 (1992) 及びJACS, 115, 9858 (1993)、Schwabら, JACS, 118, 100 (1996)、Schrockら, JACS, 112, 3875 (1990)、Foxら, Inorg. Chem., 31, 2287 (1992)、及びGrubbsら, 米国特許第5,312,940号明細書に記載されているような他のメタセシス開始剤の開発に伴って、官能基を含む或る環状オレフィン化合物のメタセシス重合が実施された。しかしながら、前記重合はリビング重合でなく、よって得られるポリマー生成物は非線状で高分散性であった。更に、前記モノマーは、ポリマー鎖内に環状部分を与えるノルボルネン誘導体のような高度に歪んだ化合物、またはポリマー鎖に沿ってランダムに位置する官能基を有するポリマーを与えるモノ官能性非環式オレフィンであった。

【0009】

ペンドント官能基がポリマー主鎖に沿って制御された方法で均一に分布している線状ポリオレフィンポリマーを提供することが非常に望ましい。前記ポリマーから均一構造及び非常に望ましい性質を有するポリマーフィルム及び物品を製造し得ると考えられる。

【0010】

(発明の要旨)

予期せぬことに、実質的に線状で、低い多分散性を有し、その官能基がポリマー主鎖に対して位置規則的である官能化ポリマーを製造し得ることが判明した。本発明のポリマーでは、(ポリマー主鎖の隣接炭素原子からぶら下がりっている)官能基が相互に頭-頭で配向しており、ポリマー主鎖炭素原子に対して実質的に均一な順序で存在している。この新規な官能化位置規則的ポリマーは、改良された包装フィルム製品を製造するのに適している。

【0011】

(発明の詳細な説明)

本発明のポリマーは、以下に詳細に説明するように環の炭素原子から直接ぶら下がっているビシナル官能基を有する特定の環状モノオレフィン化合物を開環メタセシス重合することにより製造され得る。

【0012】

前記環状オレフィンは、環構造の一部として1個のエチレン不飽和基を有する C_{7-12} シクロ炭化水素から選択され得る。シクロ炭化水素は、例えばシクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、シクロウンデセン、シクロドデセン等から選択され得る。好ましいシクロ炭化水素は、環を構成する炭素原子を偶数個有するものである。用語「 C_{7-12} 」は環状オレフィンの環構造を形成する炭素原子の数を指す。

【0013】

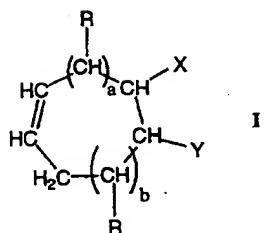
本発明のポリマーを製造する際に使用される不飽和シクロ炭化水素は、環の炭素原子からぶら下がっているビシナル官能基を有していなければならない。環のエチレン基に隣接している少なくとも1個の炭素は官能基を有してはならない。すなわち、エチレン炭素を1及び2とナンバリングするとき、隣の炭素原子、好ましくは環を規定する最高数の炭素原子は水素原子以外のペンドント基を含むべきではない。シクロ炭化水素は、ビシナル官能基に加えて、上記したようなエチレン基に隣接している環の少なくとも1個の炭素原子を除く他の炭素原子からぶら下がっている炭化水素または官能基を含み得る。

【0014】

通常、位置規則的ポリマーを製造する際に有用であることが判明している環状オレフィンは、式：

【0015】

【化11】



で表され得るシクロアルケンである。上記式中、エチレン基に対して α 位にある少なくとも1個の炭素原子に水素原子のみがぶら下がっており、X及びYは共にシクロアルケンのビシナル炭素原子からぶら下がっている官能基を表し、X及びYはそれぞれ独立してヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸のC₁~5アルキルエステル、アセテート、アミド、ニトリルまたはカルボニル基から選択される。好ましくは、X及びYは同一の官能基を表す。a+bは2~7の値であるという条件で、"a"は0~6の値、"b"は0~6の値である。"a"及び"b"の環炭素原子の各々は未置換（水素原子のみを含む）であっても、C₁~5（好ましくは、C₁~2）アルキル基または上記したような官能基で置換されていてもよい。

【0016】

本発明についてヒドロキシル化ポリマー（ここで、X及びYはそれぞれ-OH基を表す）に基づいて以下詳細に説明する。前記ポリマーは、ビニルアルコールとアルキレン（例えば、エチレン、n-ブロピレン等）のコポリマーと見做され得る。例えば、5, 6-ジヒドロキシシクロオクテンをROMPとすると、エチレンとビニルアルコールのコポリマーと見做され得るポリマーが得られることが判明した。エチレン/ビニルアルコール(EVOH)コポリマーは市販されている。しかしながら、現在、前記ポリマーは、エチレンと酢酸ビニルをフリーラジカル共重合後アセテート基をヒドロキシル基に加水分解して製造されている。従

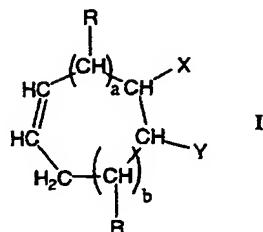
来のEV OHコポリマーでは、各モノマー単位がポリマー鎖に沿ってランダムに分布しており、ヒドロキシル基（残留アセテート基は無視する）は通常隣接モノマー単位の部分で頭-尾構成をとり、ポリマーはかなりの分枝鎖構造を含む。対照的に、本発明により提供されるヒドロキシ含有ポリマー（ $a = 2$, $b = 1$, $X = Y = OH$ ）は、モノマー単位のエチレン及びビニルアルコール対をポリマー鎖に沿ってエチレン-ビニルアルコール/ビニルアルコール-エチレンの順列配置で有するという独特の特徴を有するエチレン/ビニルアルコールコポリマーのアナログと見做され得る。更に、隣接ビニルアルコール単位は頭-頭配置でのみ存在する。

【0017】

他の官能化ポリマーは、以下に詳細に記載する方法で製造され得る。本発明では、出発物質として式：

【0018】

【化12】



（式中、X及びYは独立して官能基を表し、好ましくは同一の官能基を表し、 $a + b$ は2~7の条件で a は0~6の数値であり、 b は0~6の数値である）
で表されるビシナル二置換 C_{7-12} シクロアルケン（ここで、 C_{7-12} は環炭素原子の数を指す）を使用し得る。 a 及び/または b の環炭素原子の各々は、未置換であっても、更に上記したように置換されていてもよい。X及びY基は、X及び/またはY基がカルボニル基である場合を除いて環炭素原子を等分する面と同一側または反対側上に立体的に存在し得る。X及び/またはY基がカルボニル基である場合には、前記基は環の面内にある。換言すると、X及びYは相互にシスまたはトランス配置に存在し得る。

【0019】

本発明で有用であることが判明している二官能性シクロアルケン(I)は、公知の方法で製造され得る。例えば、トランス-5-シクロオクテナー1, 2-ジオールは、その教示内容が援用により本明細書に含まれるとするフランス国特許第1, 294, 313号明細書に教示されるように1, 5-シクロオクタジエンのモノエポキシドを水溶液中、高温で過塩素酸と反応させることにより製造され得る。ビシナルジヒドロキシル官能化シクロアルケンの他の製造方法は、シクロアルカジエンモノエポキシドを酢酸及び酢酸カリウムと反応させてまずヒドロキシ/アセテート化合物を形成し、その後鹹化するか、シクロアルカジエンを過酸化物及びギ酸により酸化し、その後塩基加水分解するか[Yatesら, Canadian Journal of Chemistry, 50, 1548 (1972)]、シクロアルカジエンモノエポキシドを有機酸(例えば、ギ酸)と反応させてヒドロキシ/アセテート化合物を形成後鹹化するか[McIntosh, Canadian Journal of Chemistry, 50, 2152 (1972)]、またはエーテル/ピリジン溶液中でシクロアルカジエンを四酸化オスミウムと低温で反応させた後水/アルコール中で亜硫酸ナトリウムと還流すること[Leitich, Tetrahedron Letters, No. 38, 3589 (1978)]を含む。

【0020】

ビシナルジオンシクロアルケンは、Yatesら, Canadian J. of Chem., 50, 1548 (1972)に記載の方法に従ってビシナルジオールから製造され得る。

【0021】

ビシナルヒドロキシ/ケトンシクロアルケン及びビシナルケトン/アセテートシクロアルケンは、ヒドロキシ/アセテートをアセトン中、低温(例えば、0~10℃)においてクロム酸で酸化してケトン/アセテートを形成することにより形成される。ケトン/アセテートシクロアルケンは蒸留により回収され得る。前記ケトン/アセテートは、メタノール中、僅かに高温(例えば、40℃)で水酸化ナトリウムを用いて加水分解することによりビシナルヒドロキシ/ケトンシク

ロアルケンに変換され得る。

【0022】

上記した幾つかの合成ルートの前駆体であるモノエポキシシクロアルケンは、Venturello, J. Org. Chem., 48, 3831 (1983) 及び J. Org. Chem., 53, 1553 (1988) に記載されているようにシクロアルカジエンを過酸化物及び触媒としてタンゲステン酸ナトリウムを用いて接触酸化することにより得ることができる。エポキシシクロアルカジエンの他の製造方法は、Grubbs, Macromolecules, 28, 6311 (1995)、Camps, J. Org. Chem., 47, 5402 (1982)、Imuta, J. Org. Chem., 44, 1351 (1979)、Murray, Org. Syn., 74, 91 (1996)、及び Payne, Tetrahedron, 18, 763 (1962) に記載されている。

【0023】

上記した参考文献の各々の教示内容は援用により本明細書に含まれるとする。

【0024】

ビシナル官能化二置換シクロアルケンは、十分に定義されているROMP触媒を用いて開環メタセシス重合にかけられる。本発明で有用であることが判明している触媒は、Shrockら, JACS, 112, 3875 (1990)、米国特許第4, 681, 956号明細書、同第5, 312, 940号明細書及び同第5, 342, 909号明細書に記載されている。好ましい触媒は、米国特許第5, 312, 940号明細書に記載されている。上記した参考文献の各々の教示内容は援用により本明細書に含まれるとする。

【0025】

本発明のポリマーを製造する際に有用であることが判明しているROMP触媒の1つは、一般式：



)

(式中、Mはモリブデンまたはタンゲステンであり、式II(a)のR¹及びR²は独立してアルキル、アリール、アルアルキル、またはそのハロゲン置換誘導

体もしくはケイ素含有アノログから選択される)

で表され得る。アリール基の例は、フェニル、2, 6-ジイソプロピルフェニル及び2, 4, 6-トリメチルフェニルである。アルアルキルの例は、ベンジル及びトリフェニルメチルである。式II (a) 中のR¹の例は、2, 6-ジイソプロピルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニル、2, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル、ペンタフルオロフェニル、*t*-ブチル、トリメチルシリル、トリフェニルメチル、トリフェニルシリル、トリー-*t*-ブチルシリル及びペルフルオロー-2-メチル-2-ペンチル等である。式II (a) 中のR²の例は、*t*-ブチル、トリフルオロー-*t*-ブチル[(CF₃)₂(CH₃)₂C]、ペルフルオロー-*t*-ブチル、ペルフルオロー-2-メチル-2-ペンチル、2, 6-ジイソプロピルフェニル、ペンタフルオロフェニル、トリメチルシリル、トリフェニルシリル、トリー-*t*-ブチルシリル、及びヘキサフルオロー-*t*-ブチル[(CF₃)₂(CH₃)₂C]等である。式II (a) 中のR³は、C₁-₂₀アルキル、C₆-₂₀アリール、C₇-₂₀アルアルキル、またはM=CHR³錯体とメタセシスされるオレフィンとの初期反応により生ずる置換基から選択される。R³は、好ましくは*t*-ブチルまたはフェニルであるが、式II aの化合物のM=CHR³部分が接触反応に密接に関与するので、CHR³リガンドはメタセシスされるオレフィンの他のアルキリデン断片で置換されると認められる。

【0026】

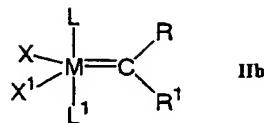
触媒II aは、ヒドロキシル、カルボン酸等のような官能基上にプロトンを有するモノマーIと一緒に使用すべきでない。前記触媒は、エステル、アセテート、カルボニル等の基が存在する場合には使用してよい。

【0027】

好ましいROMP触媒は、一般式：

【0028】

【化13】



(式中、

MはMo、W、Os及びRuから選択され、好ましくはRuまたはOsであり、最も好ましくはRuであり、

R及びR¹は独立して水素、或いは任意にC₁~₅アルキル、ハロゲン、C₁~₅アルコキシ、または未置換であるかまたはハロゲン、C₁~₅アルキルもしくはC₁~₅アルコキシで置換されたフェニル基で置換されていてもよい、C₂~₂₀アルケニル、C₂~₂₀アルキニル、C₁~₂₀アルキル、アリール、C₁~₂₀カルボキシレート、C₁~₂₀アルコキシ、C₂~₂₀アルケニルオキシ、C₂~₂₀アルキニルオキシ、アリールオキシ、C₂~₂₀アルコキシカルボニル、C₁~₂₀アルキルチオ、C₁~₂₀アルキルスルホニルまたはC₁~₂₀アルキルスルフィニルから選択され、好ましくはR及びR¹は独立して水素、或いは任意にC₁~₅アルキル、ハロゲン、C₁~₅アルコキシ、または未置換であるかまたはハロゲン、C₁~₅アルキルもしくはC₁~₅アルコキシで置換されたフェニル基で置換されていてもよい、ビニル、C₁~₁₀アルキル、アリール、C₁~₁₀カルボキシレート、C₁~₁₀アルコキシカルボニル、C₁~₁₀アルコキシまたはアリールオキシから選択され、

X及びX¹は独立してアニオン性リガンドから選択され、好ましくはX及びX¹は独立してハロゲン、水素、或いは任意にC₁~₅アルキル、ハロゲン、C₁~₅アルコキシ、または未置換であるかまたはハロゲン、C₁~₅アルキルもしくはC₁~₅アルコキシで置換されたフェニル基で置換されていてもよい、C₁~₂₀アルキル、アリール、C₁~₂₀アルコキシド、アリールオキシド、C₃~₂₀アルキルジケトネート、アリールジケトネート、C₁~₂₀カルボキシレート、アリール、C₁~₂₀アルキルスルホニルまたはC₁~₂₀アルキルスルフィニルから選択され、

L及びL¹は独立して中性の電子供与基から選択され、好ましくはL及びL¹

は独立してホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスフィット、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチルベン、エーテル、アミン、アミド、スルホキシド、カルボニル、ニトロシル、ピリジンまたはチオエーテルから選択され、任意にX、X¹、L及びL¹の2または3個は一緒に結合して、キレート化多座配位子を形成し得る)

で表されるものである。

【0029】

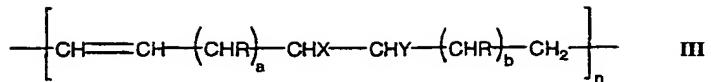
ビシナル二官能性C₂—C₂シクロアルケン(I)のROMPは、ニートで、または芳香族炭化水素(例えば、トルエン、テトラヒドロフラン、ジアルキルエーテル、環状エーテル等)及びそのハロゲン化誘導体(例えば、ハロゲン化芳香族)、ハロゲン化アルカン等のような炭化水素溶媒中の(I)の溶液を用意することにより実施され得る。好ましい溶媒は、塩素化アルカン(例えば、ジクロロメタン等)、塩素化芳香族(例えば、モノクロロベンゼン)等である。(I)対触媒(I I)のモル比は約200~5,000でなければならず、好ましくは約400~3000である。ROMP反応は約10~75℃、好ましくは約20~50℃の温度で実施され得る。最も好ましい温度は特定の出発物質、ROMP触媒及び使用する溶媒に依存し、簡単な実験で決定され得、通常35~50℃の範囲である。ROMP反応を実施するための時間は数分~数時間の範囲、例えば最高約48時間であり得る。反応時間は通常2~30時間、好ましくは10~20時間である。製造されるポリマー生成物の分子量は、(a)モノマーI対触媒Iの比を変更することにより及び/または(b)連鎖移動剤として作用する適当な非環式オレフィンを少量導入することにより調整され得る。前記連鎖移動剤は、使用する重合反応媒体またはモノマーに可溶性でなければならず、例えばシス-3-ブテン-1-オール、シス-3-ヘキセン-1-オール等であり得る。使用する場合、連鎖移動剤(CTA)はモノマーI対CTAのモル比が約50~2000、好ましくは約200~1000で存在しなければならない。

【0030】

上記したビシナル二官能性シクロアルケン(I)をROMPすると、一般式：

【0031】

【化14】



(式中、X、Y、a及びbは上記と同義であり、各Rは独立して水素、C₁~5アルキルまたはX基を表す)

の反復単位を有するポリマーが得られる。シクロアルケン(I)のROMP方法により、ビシナル官能基X及びYを有するポリマーIIIが得られる。前記ポリマー鎖は実質的に線状であり、前記鎖は更にX官能基から炭素原子1個以上離れてエチレン不飽和を含む。前記ポリマーにおいて、基X及びYは使用した環状モノマーと同一または反対の立体配置を有し得る。同様に、ポリマー生成物IIIは二重結合を有し、通常シスとトランスの幾何異性体(すなわち、アルケニル水素原子は最近のアルケニル水素原子隣接原子に対してシス及びトランスであり得る)の混合物を生ずる。更に、上記構造IIIは製造されたポリマーの反復単位であり、よってX及びY基の実質的なランダム度及び適切ならばポリマー鎖に沿ってアルキレン単位を持たない。

【0032】

ポリマー生成物IIIは、溶液に非溶媒を導入してポリマーを溶液から沈殿させることにより回収され得る。前記非溶媒としては、アルカン(例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等)、ケトン(例えば、アセトン、メチルエチルケトン等)等が例示される。使用すべき特定の非溶媒は、当業者により容易に決定され得る。ポリマー生成物IIIは、重合反応混合物を過剰の非溶媒液体に導入することにより容易に回収され得る。

【0033】

トランス-5-シクロオクテン-1,2-ジオールのROMPを実施するための好ましい条件及び触媒は、

触媒: 化合物II(b) (式中、X=X¹=C1、L=L¹=トリシクロアルキルホスフィン(例えば、トリシクロヘキシルホスフィン)、R=フェニルまたは1,1-ジフェニルエテニル、R¹=水素)；

溶媒：塩素化アルカン（例えば、ジクロロメタン）；

温度範囲：40～50℃；

時間：6～24時間

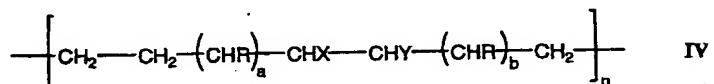
である。

【0034】

分離したポリマーIIIを一般的な接触水素化または任意に（例えば、p-トルエンスルホニルヒドラジド等のような水素化用化学物質を用いて）化学的水素化して、実質的に完全に飽和のポリマーIVを得ることができる。ポリマーIV反復単位の構造は、式：

【0035】

【化15】



で表され得る。或いは、水素化反応を公知の方法により制御することにより部分水素化を実施することができる。前記方法には、ポリマーのオレフィン基対化学水素化用化学物質のモル比、水素化時間等をコントロールすることが含まれ得る。接触水素化を使用する場合、飽和度は時間及び／または使用する水素圧によりコントロールされ得る。よって、得られるポリマーIVは、グラフト化、他の官能基の導入または他の所望の理由のための部位を与えるために残留エチレン不飽和を有し得る。

【0036】

ポリマーの水素化は、一般的な水素化、例えばウィルキンソン触媒及び水素を使用して、または他の一般的な水素化触媒（例えば、ラネーニッケル、パラジウム／炭素、白金／カーボネート、ルテニウムアルキリデン錯体等）を使用して実施され得る。通常、ポリマーを、ROMP重合に関して上記したような溶媒または溶媒混合物中に溶解し、少なくとも約300psi、好ましくは約600～5000psiの水素圧にかける。水素化は通常8時間以内に完了するが、より短いもしくはより長い時間であってもよい。水素化は通常2～8時間、好ましくは

3～7時間実施される。

【0037】

モノマーIのROMP反応を溶液中で実施する場合、得られるポリマーIIIを含有する溶液は水素化ステップを実施するために直接使用され得る。よって、ポリマーIIIを重合媒体から分離するステップを省略し得る。更に、ポリマーIII溶液中に存在し得るROMP触媒は水素化反応を助け得るとも考えられる。

【0038】

本発明の位置規則的ポリマーを製造するための別 の方法では、未置換炭素としてエチレン不飽和に隣接する環炭素原子の少なくとも1個（好ましくは両方）を有するモノエポキシ C_{7-12} シクロアルケンを、ビシナル二官能性モノマーIについて上記したようにROMPにかける。中間体のポリマー生成物は、非溶媒で沈殿させた後上記した合成ルートに従ってエポキシ基を所望のビシナル官能基に更に変換することにより単離される。得られたポリマーIIIを上記したように更に水素化して、ポリマーIVを得ることができる。

【0039】

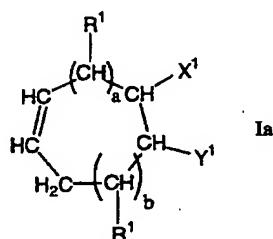
本発明の新規な位置規則的ポリマーIVを製造するための別 の方法では、まず線状の不飽和炭化水素ポリマー鎖に沿って実質的に均一に分布するエチレン不飽和単位をエポキシ化する。従来のポリブタジエン、イソブレン等のような不飽和基を有する従来のポリマーは、ペンドント1, 2-または3, 4-二重結合が存在するために線状ポリマーではない。しかしながら、エチレン単位がポリマー主鎖内に均一に分布している線状不飽和炭化水素ポリマーは、シクロアルケン（例えば、 C_{7-12} シクロアルケン）をROMPして製造され得る。得られたポリマーは線状であり、鎖に沿って均一に分布してエチレン不飽和単位を含む。次いで、これらのエチレン単位は、過酸化物及びタンゲステン酸塩触媒を用いる接触酸化のような一般的な方法によりエポキシ化され得る。次いで、エポキシ基を上記した合成方法を用いて所望のビシナル官能基に変換すると、ポリマー生成物IVが形成され得る。

【0040】

上記したように単一モノマー I からポリマー I II 及び I V が製造される以外に、X 及び Y 官能基を有するモノマー I の ROMP 及びコモノマー I a の ROMP によりコポリマーを製造することができる。コモノマー I (a) は、式：

【0041】

【化16】



(式中、X¹ と Y¹ がモノマー I の X 及び Y 対とは異なる対を与える条件で X¹ 及び Y¹ はモノマー I について上記した X 及び Y と同義であるか、または（一方または両方が）水素から選択され得、R¹ はモノマー I の R と同義であり、a + b が 0 または 2 ~ 7 の条件で a 及び b はそれぞれ 0 ~ 6 の整数である)

で表されるシクロアルケンから選択され得る。本発明の線状コポリマーを得るためにモノマー I 及び I a の ROMP による共重合は、約 50 : 50 ~ 約 100 : 0、好ましくは 60 : 40 ~ 100 : 0 の I 対 I a のモル比で実施され得る。本発明のモノマーの ROMP は実質的にリビング重合であるので、モノマー I 及びモノマー I a を順次重合反応媒体に導入して、最初に上に定義した単位 I II のブロック及び単位 I II (ここで、X 及び Y は直ぐ上に定義した通りである) のブロックを形成することができる。こうして、線状であり、少なくとも (モノマー I に由来する) ポリマー鎖の部分に沿って頭一頭配置で均一に離れているビシナル官能単位及び (モノマー I a に由来する) 同一ポリマー鎖の部分に沿って均一に位置する第 2 組のビシナル官能単位を多分有する第 2 のポリマー鎖セグメントを有する、位置規則的ブロックポリマー生成物が製造される。前記コポリマーは、ホモポリマーについて上記したように水素化され得る。

【0042】

本発明により製造されるポリマーを、従来のフリーラジカル重合法により製造

した対応コポリマーと比較し、本発明により製造されるポリマーが優れた伸び性、高い強靭性、低い融点及び低い密度を有することが判明した。本発明のポリマーは、包装用フィルム、コーティング等を製造する際に有用である。例えば、本発明により製造された位置規則的なビシナルヒドロキシ官能性ポリマーは、同等のヒドロキシ含有量を有する同等の従来のフリーラジカル製造したコポリマーに比して優れた強靭性及び伸び、低いガス透過性を有することが判明した。また、本発明のポリマーは、高い耐破壊性、強靭性及び印刷付着性を有するフィルムまたはコーティングを提供し得る。

【0043】

以下の実施例は例示の目的で提示するにすぎず、本発明を限定するものではない。特記しない限り、部及びパーセンテージはすべて重量基準である。

【0044】

実施例1

5-シクロオクテンートラヌース-1, 2-ジオールの開環メタセシス重合 (R0 MP)

攪拌機、アルゴン入口及び隔壁を備えた300ml容量の3首樹脂製重合がまに、5-シクロオクテンートラヌース-1, 2-ジオール (40g, 0.28mol) を装入した。前記モノマーを真空下で2時間脱ガスした。反応容器の内容物をアルゴンの不活性雰囲気下に維持した。ジクロロメタン (30ml) にアルゴン流を激しく30分間散布し、該ジクロロメタンを前記樹脂製重合がまにカニューレを介して移した。モノマー／溶媒溶液を激しく攪拌した。隔壁を備えた別のガラス製容器において、ルテニウム触媒フェニルメチレンビス(トリシクロヘキシルホスфин)ジクロリド (0.31g, 0.27mmol) をアルゴンをパージしたジクロロメタン (10ml) 中に乾燥ボックス条件下で溶解した。触媒溶液を反応容器にシリングで添加した。反応混合物を油浴を用いて40℃に加熱し、ゆっくりしたアルゴン流下、激しく攪拌しながら24時間維持した。その後、樹脂製重合がまを油浴から外し、反応混合物を室温に冷却した。エチルビニルエーテル (0.75g, 10.5mmol) を反応混合物に添加し、1時間攪拌した。次いで、ポリマー溶液を、テトラヒドロフラン (40ml) 、メタノール

(40ml) 及び 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (0.4g) の混合物に溶解した。ポリマーが完全に溶解して均質溶液が製造されたら、(氷浴で冷却した) 冷アセトンに沈殿させた。ポリマーをテトラヒドロフラン (20ml)、メタノール (20ml) 及び 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (0.4g) の混合物に再溶解し、冷アセトンに再沈殿させた。前記手順を繰返した。ポリマーを回収し、真空オーブンにおいて60℃で一晩乾燥した。硬い固体の黄色ポリマー (ポリマー1-U) 13.4gを得た。このポリマーの分子量を、Waters 410RI 検出器を備えたWaters Alliance Systems #4 ゲル透過クロマトグラフを用いるGPCにより50℃で測定した。フェノールゲル5カラム (2×線及び1×100Å) を使用した。溶離剤は1-メチル-2-ピロリジノン/50mM 臭化リチウムであった。検量のためにポリスチレン標準を使用した。数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び多分散性 (PDI) を測定した。本実施例で製造した特定ポリマー (ポリマー1-U) の M_n 、 M_w 及びPDIはそれぞれ9,500、27,800及び2.9であった。

【0045】

実施例2実施例1で製造したポリマーの線状位置規則的ポリマーへの水素化

ガラスライナーを有する600ml容量のパール反応器を水素化反応のために使用した。ポリマー1-U (12.0g, 二重結合の0.0844mol) をテトラヒドロフラン (60ml) 及びメタノール (60ml) の混合物に溶解した。(エタノール中でトリフェニルホスフィン及びロジウム (III) クロリドから調製した) ウィルキンソン触媒 [トリス (トリフェニルホスフィン) ロジウム (I) クロリド] (0.52g, 0.56mmol) をポリマー溶液に添加した。反応器のヘッドプレートアセンブリを反応器本体に固定し、反応器の入口及びガス抜き弁を閉じた。反応器を加熱マントルに置き、空気攪拌機に接続した。熱電対を反応器に取り付けた。水素化を約54℃、600psiの水素圧下で6時間実施した。反応が完了したら、反応器からゆっくりとガス抜きし、反応混合物を粗いガラス濾過器を通して濾過した。固体ポリマーをアセトンで洗浄し、アセ

トンに再懸濁し、一晩攪拌した。次いで、ポリマー分散液を濾過し、アセトンで2回洗浄した、最終ポリマー（ポリマー1-S）を真空下、60℃で一晩乾燥した。得られたポリマーは淡黄褐色の微粉末であり、50モルパーセントのビニルアルコール単位を頭-頭配置で有する実質的に線状の位置規則的エチレン/ビニルアルコールコポリマーと見做され得る。このポリマーの分子量は、下表IIに記載するように $M_n = 23,900$ 、 $M_w = 47,000$ 及び $PDI = 2$ であった。ポリマーのメルトフローインデックスは、CSI MFI-2メルトフローインデクサーを用いてASTM D1238に従って190℃、2.16kg質量で測定し、この値も下表IIに記載する。メルトフローインデックスの測定のためにポリマーを1重量%のUltrinox 2714A(GE)で安定化した。ポリマー1-Sは、10g/10分を越えるメルトフローインデックスを有していた。前記ポリマーは、45℃のガラス転移温度(T_g)、及び示差走査熱量計(DSC)で測定して148℃の融点を有していた。

【0046】

実施例3線状位置規則的ビニルヒドロキシ官能化ポリマーと従来の分枝鎖エチレン-ビニルアルコールランダムコポリマーの機械的特性の比較

上記実施例2で製造したポリマー（ヒドロキシ含量は50モルパーセントのビニルアルコール単位を有するエチレン/ビニルアルコールコポリマーと同等）を、56モルパーセントのビニルアルコール単位を主に頭-尾配置で有する市販のエチレン/ビニルアルコールコポリマーと比較した。市販のコポリマーは、エチレンとビニルアセテートを共重合後アセテート基をヒドロキシル基に変換して製造されている。全ての試験を一般的方法により実施し、両方のポリマーサンプルを試験するために同一条件を使用した。下表Iに、56モルパーセントのビニルアルコールを有する従来の分枝鎖ポリマー(EVAL, EVALCA Co.の製品)と実施例2のポリマーの特性を示す。

【0047】

【表1】

表 I

	市販EVOH 56モル%V OH 分枝鎖	Ex. 2のポリマー 50モル%V OH 直鎖
熱的特性		
融点 (DSC) / °C	165	148
結晶化温度 (DSC) / °C	142	118
ガラス転移温度 (DMTA) / °C	55	45
結晶化度 (DSC) / 重量%	27	23
物理的特性		
モジュラス / k s i (s d)	337.2(8.7)	180.3(1.1)
降伏応力 / p s i (s d)	7737(66)	4663(159)
降伏歪 / % (s d)	4.3(0.2)	5(0.3)
最大応力 / p s i (s d)	9093(851)	6578(1160)
破断応力 / p s i (s d)	7686(1322)	6520(1199)
破断歪 / % (s d)	11.8(8.8)	221(34)
強靭性 / in. 1b / in ³ (s d)	888(743)	9226(2089)
密度 / g / cm ³	1.144	1.098

s d = 標準偏差、

DMTA = 動的機械的熱分析。

【0048】

上表から、ポリマー2が高い可撓性（低いモジュラス）、強靭性及び伸び性を有し、低い融点を有することが分かる。これらの性質は、本発明のポリマー2が高い強靭性を有するフィルム製品としてより容易に押出され得ることを示す。

【0049】

実施例4

5-シクロオクテントランス-1, 2-ジオールの開環メタセシス重合 (R O M P)

攪拌機、アルゴン入口及び隔壁を備えた300m³容量の3首樹脂製重合がまに、5-シクロオクテントランス-1, 2-ジオール (50g, 0.35m³) を装入した。前記モノマーを真空下で1時間脱気した。反応容器の内容物を

アルゴンの不活性雰囲気下に維持した。ジクロロメタン (40 ml) にアルゴン流を激しく 15 分間散布し、前記樹脂製重合がまにカニューレを介して移した。モノマー／溶媒溶液を激しく攪拌した。アルゴンを充填したドライボックスにおいて、ルテニウム触媒フェニルメチレンビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ジクロリド (0.72 g, 0.879 mmol) を秤量して隔壁を設けたガラスバイアルに入れ、ジクロロメタン (10 ml) 中に溶解した。深紫色の触媒溶液を反応容器にシリングで添加した。反応混合物を加熱し、アルゴン雰囲気下で激しく攪拌しながら 40 °C で 24 時間維持した。その後、樹脂製重合がまを熱から外し、反応混合物を室温に冷却した。エチルビニルエーテル (2.92 g, 3.9 ml, 40.4 mmol) を反応混合物に添加し、1.5 時間攪拌した。次いで、反応混合物にメタノール (100 ml)、ジクロロメタン (50 ml) 及び 2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (0.5 g) の混合物を添加して、ポリマーを溶解した。その後、均質な溶液を冷アセトン (1200 ml) 及びブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) (0.5 g) の溶液に注入して、ポリマーを沈殿させた。前記ポリマーをジクロロメタン (100 ml)、メタノール (100 ml) 及び BHT (0.5 g) の混合物に再溶解した。2,4-ペンタンジオン (0.25 ml) を添加し、溶液を 15 分間攪拌した。ポリマーを前記したように冷アセトンに再沈殿させた。溶解及び再沈殿を 2 回以上繰返した。ポリマーを濾過により回収し、真空オープンにおいて 60 °C で一晩乾燥して、硬い固体の黄色のポリマー鎖中にエチレン不飽和を有するポリマー (ポリマー 2-U と呼ぶ) 22.6 g を得た。このポリマーの分子量を下表 I I に示す。

【0050】

実施例 5連鎖移動剤を用いる 5-シクロオクテンートラヌース-1, 2-ジオールの開環メタセシス重合 (ROMP)

攪拌機、アルゴン入口及び隔壁を備えた 250 ml 容量の 3 首樹脂製重合がまに、5-シクロオクテンートラヌース-1, 2-ジオール (50 g, 0.35 mol) を装入した。前記モノマーを真空下で 1 時間脱ガスした。反応容器の内容物をアルゴンの不活性雰囲気下に維持した。蒸留したシス-3-ヘキセン-1-オ

ール (0. 13 g, 1. 35 mmol, 0. 16 ml) をシリジンを用いて添加した。ジクロロメタン (40 ml) にアルゴン流を激しく 15 分間散布した後、該ジクロロメタンを前記樹脂製重合がまにカニューレを介して移した。モノマー / 溶媒溶液を激しく攪拌した。アルゴンを充填したドライボックスにおいて、ルテニウム触媒フェニルメチレンビス (トリシクロヘキシルホスフィン) ジクロリド (0. 11 g, 0. 141 mmol) を秤量して隔壁を設けたガラスバイアルに入れ、ジクロロメタン (10 ml) 中に溶解した。触媒溶液を反応容器にシリジンで注入した。反応混合物を、アルゴン雰囲気下で激しく攪拌しながら 40 °C で 24 時間加熱、維持した。その後、反応混合物を室温に冷却した。エチルビニルエーテル (2. 92 g, 3. 9 ml, 40. 4 mmol) をメタノール (50 ml) 及び 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (0. 5 g) と共に反応混合物に添加した。2 時間後、均質ポリマー溶液を、冷アセトン (500 ml) 及び BHT (0. 5 g) を含有する非溶媒中に 2 回沈殿させた。ポリマーを、ジクロロメタン (50 ml) 、メタノール (50 ml) 及び BHT (0. 5 g) の混合物に再溶解した。2, 4-ペンタンジオン (0. 25 ml) を添加し、溶液を 15 分間攪拌した。ポリマーを上記したように冷アセトンを用いて再沈殿させた。この手順を 2 回以上繰返した。前記ポリマーを濾過により回収し、真空オープンにおいて 60 °C で一晩乾燥して、硬い固体の無色ポリマー (ポリマー 3-U と呼ぶ) 18. 9 g を得た。このポリマーの分子量を下表 I I に示す。

【0051】

実施例 6

実施例 4 で製造したポリ (5-シクロオクテントラヌース-1, 2-ジオール) の水素化

水素化のために 600 ml のパール反応器を使用し、反応容器として反応器の本体の内側に設けたガラスライナーを使用した。ポリマー 2-U (20 g, オレフィンの 0. 14 mol) を、テトラヒドロフラン (82 ml) 、メタノール (82 ml) 、ジクロロメタン (20 ml) 及び BHT (0. 2 g) の混合物に溶解した。(エタノール中、トリフェニルホスフィン及びロジウム (III) クロ

リドから製造した) ウィルキンソン触媒 [トリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム(I)クロリド] (0.869 g, 0.939 mmol) をポリマー溶液に添加した。反応器のヘッドプレートアセンブリを反応器の本体に固定し、反応器の入口及びガス抜き弁を閉めた。反応器を加熱マントルに置き、空気攪拌機に接続した。熱電対を反応器に取り付けた。水素化を約 600 psi の水素圧下、60°C で 6 時間実施した。反応が完了したら、反応器からゆっくりガス抜きし、反応混合物をアセトン (600 ml) 及び BHT (0.2 g) と混合した。固体ポリマーを濾過により回収し、アセトンで濯いだ。ポリマー粉末をアセトン (600 ml) 及び BHT (0.2 g) に再懸濁し、一晩攪拌した。次いで、ポリマー分散液を濾過し、アセトンで濯いだ。最終ポリマーを濾過により回収し、真空オーブンにおいて 60°C で乾燥した。得られたポリマー (ポリマー 2-S と呼ぶ) は淡黄褐色の微粉末であった。水素化後のポリマーの収率は 90 重量 % 以上であった。ポリマー 2-S の分子量を下表 I I 及び I I I に示す。

【0052】

実施例 7実施例 5 で製造したポリ(5-シクロオクテントラヌース-1, 2-ジオール)の水素化

実施例 5 で製造したポリマー 3-U (17 g, オレフィンの 0.1195 mol) を、メタノール (70 ml)、THF (70 ml)、ジクロロメタン (17 ml) 及び BHT (0.17 g) の混合物に溶解した。ウィルキンソン触媒 (0.739 g, 0.739 mmol) をポリマー溶液に添加した。水素化を実施例 6 に記載の手順に従って約 600 psi の水素圧下、約 60°C で 6 時間実施した。水素化後のポリマーを実施例 6 と同様にして後処理した。白色のポリマー粉末 (ポリマー 3-S と呼ぶ) を得た。分子量データ及びメルトフロー特性については表 I I 及び I I I を参照されたい。

【0053】

実施例 8ポリ(5-シクロオクテントラヌース-1, 2-ジオール)の直接水素化

別の ROMP 反応を実施例 5 に記載のように繰返した。ROMP 反応終了後、

エチルビニルエーテル (3. 9 ml, 2. 92 g, 40. 4 mmol) をメタノール (100 ml) 、テトラヒドロフラン (100 ml) 及び 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (0. 5 g) の混合物と一緒に反応混合物に添加した。ポリマーの溶液中の水素化を、ウィルキンソン触媒 (2. 17 g, 2. 34 mmol) を用いて実施例 6 の手順に従って実施した。白色のポリマー粉末生成物 (ポリマー 4-S と呼ぶ) (25. 4 g) を得た。このポリマーの分子量データ及びメルトフロー特性については表 II 及び III を参照されたい。

【0054】

実施例 9

ポリマーの分子量測定のために、Waters 410 RI 検出器を備えた Waters Alliance System #4 ゲル透過クロマトグラフィーを使用した。フェノールゲル 5 カラム (2 × 線及び 1 × 100 Å) を使用した。溶離液は 1-メチル-2-ピロリジノン / 50 mM 臭化リチウムであり、GPC を 50 °C で実施した。検量のためにポリスチレン標準を使用した。

【0055】

【表 2】

表 II
ポリマーの分子量

	Mn	Mw	Mz	PDI
ポリマー 1-U	9,500	27,800	50,000	2.9
ポリマー 1-S	23,900	47,000	78,900	2.0
ポリマー 2-U	15,900	56,100	112,000	3.5
ポリマー 2-S	24,800	75,100	149,000	3
ポリマー 3-U	41,700	110,000	201,000	2.6
ポリマー 3-S	66,200	146,000	252,000	2.2
ポリマー 4-S	31,300	145,000	269,000	4.6

ポリマーのメルトフローインデックスは、C S I M F I - 2 メルトフローインデクサーを用いてA S T M D 1 2 3 8 に従って190°C、2. 16 kgで測定した。

【0056】

【表3】

表III
ポリマーのメルトフロー特性

安定剤	メルトフローインデックス (g/10分)			
	ポリマー 1-S	ポリマー 2-S	ポリマー 3-S	ポリマー 4-S
0.5wt%酢酸ナトリウム		3.3	3.4	
0.5wt%酢酸ナトリウム + 0.5wt% Ultranox 626	10		2.3	1.4

【手続補正書】

【提出日】平成13年11月8日(2001.11.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

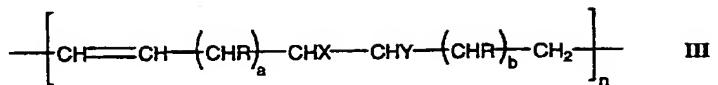
【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】式:

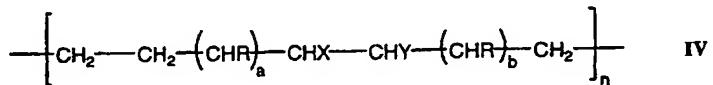
【化1】



(式中、X及びYはそれぞれ独立して官能基を表し、各Rは独立して水素、C₁～₅アルキルまたはX基を表し、a+bが2～7の条件でa及びbはそれぞれ独立して0～6の整数であり、nは少なくとも10の値である)
で表される位置規則的ビシナル官能化ポリマーを含むことを特徴とするポリマー生成物。

【請求項2】式:

【化2】



(式中、X及びYはそれぞれ独立して官能基を表し、各Rは独立して水素、C₁～₅アルキルまたはX基を表し、a+bが2～7の条件でa及びbはそれぞれ独立して0～6の整数であり、nは少なくとも10の値である)
で表される位置規則的ビシナル官能化ポリマーを含むことを特徴とするポリマー生成物。

【請求項3】各Rが水素を表すことを特徴とする請求の範囲第1項又は第

2項に記載のポリマー生成物。

【請求項4】 少なくとも1個のRがメチルを表すことを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載のポリマー生成物。

【請求項5】 官能基がヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセート、カルボニル、アミドまたはニトリル基から選択されることを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載のポリマー生成物。

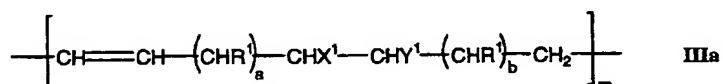
【請求項6】 X及びYがそれぞれヒドロキシル基であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

【請求項7】 X及びYがカルボン酸またはエステル基から選択されることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

【請求項8】 各Rが水素であり、aが2であり、bが1であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載のポリマー生成物。

【請求項9】 位置規則的ビシナル官能化ポリマーが更に式：

【化3】

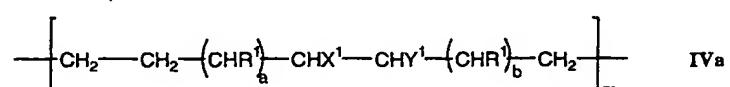


(式中、X¹及びY¹はそれぞれ独立してヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセート、カルボニル、アミドまたはニトリルから選択される官能基を表し、各R¹は独立して水素、C₁～₅アルキルまたはX¹を表し、a+bが0または2～7の条件でa及びbはそれぞれ0～6の整数を表し、mは少なくとも約5の値である)

で表される単位を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のポリマー生成物。

【請求項10】 位置規則的ビシナル官能化ポリマーが更に式：

【化4】

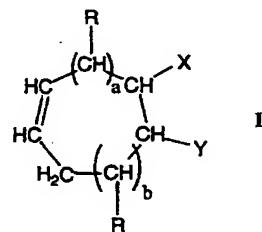


(式中、 X^1 及び Y^1 はそれぞれ独立してヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトリルから選択される官能基、または水素を表し、各 R^1 は独立して水素、 C_{1-5} アルキルまたは X^1 を表し、 $a+b$ が 0 または 2 ~ 7 の条件で a 及び b はそれぞれ 0 ~ 6 の整数を表し、 m は少なくとも約 5 の値である)

で表される単位を含むことを特徴とする請求の範囲第 2 項に記載のポリマー生成物。

【請求項 1 1】 官能基がポリマー主鎖のビシナル炭素原子からぶら下がっており、ポリマー主鎖に沿って規則的な順列配置で存在している位置規則的ポリマーの製造方法であって、一般式：

【化 5】

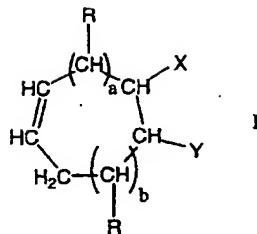


(式中、 X 及び Y はそれぞれ独立して官能基から選択され、 $a+b$ が 2 ~ 7 の条件で a 及び b はそれぞれ独立して 0 ~ 6 の整数であり、各 R は独立して水素、 C_{1-5} アルキルまたは X である)

を有するビシナル官能化 C_{7-12} シクロアルケンを ROMP 触媒と接触させることにより前記ビシナル官能化 C_{7-12} シクロアルケンを重合して、交互にビシナル官能基及びエチレン不飽和基を有する線状第 1 ポリマーを製造し、製造された位置規則的ポリマーを分離することを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項 1 2】 官能基がポリマー主鎖のビシナル炭素原子からぶら下がっており、ポリマー主鎖に沿って規則的な順列配置で存在している位置規則的ポリマーの製造方法であって、一般式：

【化 6】



(式中、X及びYはそれぞれ独立して官能基から選択され、a+bが2~7の条件でa及びbはそれぞれ独立して0~6の整数であり、各Rは独立して水素、C_{1~5}アルキルまたはXである)

を有するビシナル官能化C₇₋₁₂シクロアルケンをROMP触媒と接触させることにより前記ビシナル官能化C₇₋₁₂シクロアルケンを重合して、交互にビシナル官能基及びエチレン不飽和基を有する線状第1ポリマーを製造し、前記第1ポリマーを水素化して、該ポリマー中のエチレン不飽和基の少なくとも一部を還元することを含むことを特徴とする前記方法。

【請求項13】 各Rが水素を表すことを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載の方法。

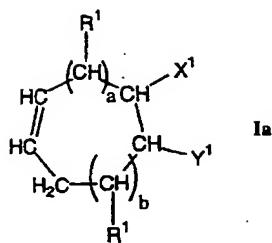
【請求項14】 少なくとも1個のRがメチルを表すことを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載の方法。

【請求項15】 官能基がヒドロキシル、カルボン酸、カルボン酸エステル、アセテート、カルボニル、アミドまたはニトニル基から選択されることを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載の方法。

【請求項16】 X及びYがそれぞれヒドロキシル基であることを特徴とする請求の範囲第11項又は第12項に記載の方法。

【請求項17】 更に、一般式：

【化7】



(式中、 X^1 と Y^1 の対が X 及び Y の対とは異なる条件で X^1 及び Y^1 はそれぞれ独立して官能基または水素から選択され、 $\text{a} + \text{b}$ が 0 または 2 ~ 7 の条件で a 及び b はそれぞれ 0 ~ 6 の整数であり、各 R^1 は独立して水素、 $\text{C}_1 - \text{C}_5$ アルキルまたは X である)

を有する第 2 シクロアルケンと接触させることにより重合を実施することを特徴とする請求の範囲第 11 項または第 12 項に記載の方法。

【請求項 18】 ビシナル官能化 $\text{C}_7 - \text{C}_{12}$ シクロアルケンと第 2 シクロアルケンを ROMP 触媒と順次接触させることを特徴とする請求の範囲第 17 項に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/06578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08G61/08		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 626 402 A (AMOCO CORP) 30 November 1994 see page 9, line 13 - line 19	1,2
X	WO 97 20865 A (ADVANCED POLYMER TECHNOLOGIES) 12 June 1997 see page 5, line 30 - page 6, line 28 see page 8, line 18 - line 25 see claims 37-39	1-11
Y	HILLMYER M A ET AL: "RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION OF FUNCTIONALIZED CYCLOCETENES BY A RUTHENIUM-BASED METATHESIS CATALYST" MACROMOLECULES, vol. 28, no. 18, 28 August 1995, pages 6311-6316, XP000521212 see page 6312, column 1 - column 2	1-11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document concerning the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the International filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "T" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed		
"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Z" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 10 June 1999		Date of mailing of the International search report 23/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5018 Patentfile 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 051 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Paalman, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 99/06578

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Relevant to claim No.
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
Y	MAUGHON B R ET AL: "SYNTHESIS AND CONTROLLED CROSS-LINKING OF POLYMERS DERIVED FROM RING-OPENING METATHESIS POLYMERIZATION (ROMP)" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 18, 26 August 1996, pages 5765-5769, XP000625612 see page 5766, column 1 - column 2	1-11
A	WO 93 20111 A (DU PONT :CALIFORNIA INST OF TECHN (US)) 14 October 1993 see claim 1 see page 18, line 1 - line 4	1-11
A	EP 0 796 607 A (IVOCLAR AG) 24 September 1997 see claims 1-3	1-11

1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.
PCT/US 99/06578

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0626402	A 30-11-1994	US 5403904 A		04-04-1995
		US 5519101 A		21-05-1996
		US 5512635 A		30-04-1996
		CA 2123843 A		28-11-1996
		US 5589548 A		31-12-1996
		US 5559190 A		24-09-1996
		US 5621047 A		15-04-1997
		US 5589543 A		31-12-1996
		US 5731383 A		24-03-1998
WO 9720865	A 12-06-1997	AU 1277197 A		27-06-1997
		CN 1208421 A		17-02-1999
		EP 0865449 A		23-09-1998
		AU 2120697 A		28-08-1997
		EP 0879251 A		25-11-1998
		WO 9729135 A		14-08-1997
WO 9320111	A 14-10-1993	US 5312940 A		17-05-1994
		US 5342909 A		30-08-1994
		US 5880231 A		09-03-1999
		US 5728917 A		17-03-1998
		US 5750815 A		12-05-1998
		US 5710298 A		20-01-1998
		US 5849851 A		15-12-1998
EP 0796607	A 24-09-1997	DE 19616183 A		25-09-1997
		CA 2199567 A		20-09-1997
		JP 10030018 A		03-02-1998

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 ブランスキー, ラステイ・エル
アメリカ合衆国、メリーランド・21044、
コロンビア、ジェイソン・レーン・10560

(72)発明者 ヒューズ, ポール・エイ
アメリカ合衆国、メリーランド・21046、
コロンビア、グレイ・マウス・ウェイ・
9510

(72)発明者 ロバーツ, ウィリアム・ビー
アメリカ合衆国、サウス・カロライナ・
29301、スバータンバーグ、ウツドリツ
ジ・ドライブ・217

(72)発明者 グラブズ, ロバート・エイチ
アメリカ合衆国、カリフォルニア・91030、
サウス・バサディーナ、スブルース・スト
リート・1700

(72)発明者 ハツトフィールド, ガレン・アール
アメリカ合衆国、メリーランド・21043、
エリコット・シティ、クロストフィール
ド・コート・5108

Fターム(参考) 4J032 CA27 CA28 CB01 CB03 CB11
CC02 CD03 CD04 CE03 CF03
CG06 CG08